

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



553537

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Oktober 2004 (28.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/092068 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01C 3/02,
3/04, C07C 253/00

(DE). BASSLER, Peter [DE/DE]; Maria-Mandel-Strasse
18, 68519 Viernheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003973

(74) Anwalt: HÖRSCHLER, Wolfram, J.; Isenbruck Bösl
Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. April 2004 (15.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 17 929.1 17. April 2003 (17.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BARTSCH, Michael
[DE/DE]; Konrad-Adenauer-Str. 38, 67433 Neustadt
(DE). BAUMANN, Robert [DE/DE]; U 4, 18, 68161
Mannheim (DE). HADERLEIN, Gerd [DE/DE]; Hochge-
wanne 93a, 67269 Gründstadt (DE). FLORES, Miguel
[ES/ES]; Acequia 27, 28300 Aranjuez (Madrid) (ES).
JUNGKAMP, Tim [DE/BE]; Magnoliialaan 19, 2950
Kapelle (BE). LUYKEN, Hermann [DE/DE]; Brüsseler
Ring 34, 67069 Ludwigshafen (DE). SCHEIDEL, Jens
[DE/DE]; Büttemer Weg 12, 69493 Hirschberg (DE).
SIEGEL, Wolfgang [DE/DE]; Goethestr. 34b, 67117
Limburgerhof (DE). KUNSMANN-KEITEL, Dagmar,
Pascale [DE/DE]; Goethestrasse 34a, 67117 Limburgerhof

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING HYDROCYANIC ACID

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUFREINIGUNG VON BLAUSÄURE

(57) Abstract: The invention relates to a method for dehydrating hydrocyanic acid by distillation. Said method is characterised in that a crude hydrocyanic acid containing between 50 and 99.9 wt. % HCN, between 0.1 and 40 wt. % water, between 0 and 15 wt. % carbon oxides and optionally between 0.01 and 1 wt. % non-volatile stabiliser is distilled in a distillation column at a pressure of between 1 bar and 2.5 bar, a sump temperature of between 100 °C and 130 °C and a head temperature of between 25 °C and 54 °C in the absence of a volatile stabiliser. A discharge stream, containing purified anhydrous hydrocyanic acid and carbon oxides is thus obtained from the head and a discharge stream containing water and optionally the non-volatile stabiliser is obtained from the sump.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Entwässerung von Blausäure durch Destillation, dadurch gekennzeichnet, dass eine Roh-Blausäure enthaltend 50 bis 99,9 Gew.-% HCN, 0,1 bis 40 Gew.-% Wasser, 0 bis 15 Gew.-% Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls 0,01 bis 1 Gew.-% eines nicht flüchtigen Stabilisators, bei einem Druck von 1 bar bis 2,5 bar, einer Sumpftemperatur von 100°C bis 130°C und einer Kopftemperatur von 25°C bis 54°C in Abwesenheit eines flüchtigen Stabilisators in einer Destillationskolonne destilliert wird, wobei ein Kopfabzugsstrom, enthaltend gereinigte, wasserfreie Blausäure und Kohlenstoffoxide und ein Sumpfabzugsstrom, enthaltend Wasser und gegebenenfalls den schwerflüchtigen Stabilisator, gewonnen werden.

WO 2004/092068 A1

Verfahren zur Aufreinigung von Blausäure

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufreinigung von Blausäure durch Destillation sowie ein Verfahren zur Hydrocyanierung von Olefinen oder Dienen.

Blausäure wird großtechnisch nach im Wesentlichen drei verschiedenen Verfahren hergestellt. Nach einem ersten Verfahren wird Blausäure durch Ammoxidation von Methan mit Sauerstoff und Ammoniak (Andrussow-Verfahren) erhalten. Nach einem zweiten Verfahren wird Blausäure aus Methan und Ammoniak durch Ammondehydrierung in Abwesenheit von Sauerstoff erhalten (BMA-Verfahren der Degussa). Schließlich kann Blausäure großtechnisch durch Dehydratisierung von Formamid hergestellt werden (BASF-Verfahren).

Bei allen vorgenannten Verfahren wird der gasförmige Reaktionsaustrag kondensiert. Das Kondensat kann Wasser enthalten. Dem Kondensat wird ein saurer Stabilisator, beispielsweise SO_2 , Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Essigsäure zugesetzt, um die autokatalytische Polymerisation von Blausäure, die in Rohrleitungen zu Verstopfungen führen kann, zu verhindern.

Blausäure wird im großen Maßstab zur Hydrocyanierung von Olefinen oder Dienen zu den entsprechenden Nitrilen eingesetzt. Die Hydrocyanierung wird üblicherweise in Gegenwart eines Nickel(0)-Katalysators, beispielsweise Tetrakis(triethylphosphit)nickel(0) oder Tetrakis(tri-p-tolylphosphit)nickel(0) durchgeführt. Dieser Nickel(0)-Katalysator ist sehr empfindlich gegenüber protischen Verbindungen wie Wasser und Säuren. So mindert die Gegenwart von Wasser in dem eingesetzten Cyanwasserstoff die Ausbeute von Adipodinitril bei der Hydrocyanierung von Butadien erheblich. Die eingesetzte Blausäure sollte daher im Wesentlichen wasser- und säurefrei sein.

US 2,571,099 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Nitrilen durch Hydrocyanierung von konjugierten Diolefinen (Dienen) in Gegenwart eines Nickelcarbonyl-Katalysators. Bei dem Verfahren werden die höchsten Ausbeuten dann

erzielt, wenn die eingesetzte Blausäure zumindest teilweise getrocknet wird. Im Wesentlichen wasserfreie Blausäure wird gemäß dieser Schrift durch Behandlung der wasserhaltigen Blausäure mit einem Dehydratisierungsmittel erhalten. Flüchtige saure Stabilisatoren werden zumindest teilweise dadurch entfernt, dass für einige Minuten ein Stickstoffstrom durch die Blausäure geleitet wird.

Der Einsatz von Dehydratisierungsmitteln wie beispielsweise Molsieben ist aufwendig und teuer. Diese müssen mit der wasserhaltigen Blausäure in Kontakt gebracht werden, anschließend von der entwässerten Blausäure wieder abgetrennt werden und schließlich regeneriert werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein einfacheres Verfahren zur Entwässerung von Blausäure bereitzustellen.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Entwässerung von Blausäure durch Destillation, das dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Roh-Blausäure enthaltend 50 bis 99,9 Gew.-% HCN, 0,1 bis 40 Gew.-% Wasser, 0 bis 15 Gew.-% Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls 0,01 bis 1 Gew.-% eines nicht flüchtigen Stabilisators, bei einem Druck von 1 bar bis 2,5 bar, einer Sumpftemperatur von 100°C bis 130°C und einer Kopftemperatur von 25°C bis 54°C in Abwesenheit eines flüchtigen Stabilisators in einer Destillationskolonne destilliert wird, wobei ein Kopfabzugsstrom, enthaltend gereinigte, wasserfreie Blausäure und Kohlenstoffoxide und ein Sumpfabzugsstrom, enthaltend Wasser und gegebenenfalls den schwerflüchtigen Stabilisator, gewonnen werden.

Überraschenderweise tritt, trotz der vergleichsweise hohen Temperaturen in der Destillationskolonne und obwohl kein flüchtiger Stabilisator eingesetzt wird, während der Destillation keine Polymerisation von Blausäure auf. Dabei ist zu bedenken, dass bei der möglichen Mitverwendung von nicht flüchtigen Stabilisatoren diese im Kolonnensumpf verbleiben und daher auch nicht oberhalb der Zufuhr der Roh-Blausäure in der Destillationskolonne stabilisierend wirken können.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine einfache Entwässerung der wasserhaltigen Roh-Blausäure durch Destillation erreicht. Auf den Zusatz von teuren Dehydratisierungsmitteln wie Molsieben kann daher verzichtet werden. Auch werden nicht flüchtige Stabilisatoren auf diese Weise ohne weiteres abgetrennt.

Geeignete nicht flüchtige Stabilisatoren, die in der zu entwässernden Roh-Blausäure enthalten sein können, sind beispielsweise Schwefelsäure, und Phosphorsäure. Diese können anstelle von flüchtigen Stabilisatoren, wie beispielsweise Schwefeldioxid, in der Roh-Blausäure enthalten sein. Es entfällt somit auch die Abtrennung von flüchtigen Stabilisatoren, beispielsweise durch Durchleiten von Inertgas durch die Blausäure vor deren Einsatz in der Hydrocyanierungsreaktion, wie in US 2,571,099 beschrieben.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu entwässernde Roh-Blausäure enthält 50 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 95 Gew.-% HCN, 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-% Wasser, 0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% Kohlenstoffoxide (CO und CO₂) und gegebenenfalls 0,01 bis 1 Gew.-% eines nicht flüchtigen Stabilisators.

Es wird eine wasserfreie Blausäure erhalten, deren Wassergehalt im Allgemeinen < 100 ppm, bevorzugt < 10 ppm beträgt.

Das Verfahren kann auch durchgeführt werden, wenn die zu entwässernde Roh-Blausäure überhaupt keinen Stabilisator (also auch keinen nicht flüchtigen Stabilisator) enthält.

Enthält die Roh-Blausäure nicht flüchtige Stabilisatoren, so sind dies vorzugsweise Phosphorsäure oder Schwefelsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einer üblichen Destillationskolonne durchgeführt werden. Bevorzugt sind Glockenboden- oder Packungskolonnen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise zur Entwässerung von wasserhaltiger Roh-Blausäure, wie sie bei der thermischen Spaltung von Formamid anfällt, durchgeführt.

Es wurde weiterhin gefunden, dass die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene wasserfreie Blausäure auch in Abwesenheit eines Stabilisators ohne weiteres über einen längeren Zeitraum gelagert werden kann. So kann die erhaltene wasserfreie Blausäure bei einer Temperatur von 5 bis 25°C über einen Zeitraum von zwei bis zehn Tagen oder sogar länger, beispielsweise einen Zeitraum von 5 Tagen, gelagert werden, ohne dass Polymerisation der Blausäure auftritt. Dies ist insbesondere von Bedeutung, falls die entwässerte Blausäure vor ihrer Weiterverwendung in einer Hydrocyanierungsreaktion in einem Pufferbehälter zwischengelagert werden soll.

Ist ein Pufferbehälter vorgesehen, so ist vorzugsweise der Rücklaufbehälter der Kolonne, dem der kondensierte Kopfabzugsstrom zugeführt und der Rücklauf entnommen wird, als Pufferbehälter ausgebildet.

Kohlenstoffoxide, welche mit der Blausäure über Kopf übergehen, können in einer nachgeschalteten Reinigungskolonie mit einem Inertgas, üblicher Weise Stickstoff, herausgestrippt werden.

Die gewonnene wasserfreie Blausäure kann anschließend zur Hydrocyanierung von Olefinen oder Dienen zu den entsprechenden Nitrilen eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Hydrocyanierung von Olefinen oder Dienen, bei dem

- a) in einem ersten Schritt Roh-Blausäure enthaltend 50 bis 99,9 Gew.-% HCN, 0,1 bis 40 Gew.-% Wasser, 0 bis 15 Gew.-% Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls 0,01 bis 1 Gew.-% eines nicht flüchtigen Stabilisators bei einem Druck von 1 bar bis 2,5 bar, einer Sumpftemperatur von 100°C bis 130°C und einer Kopftemperatur von 25°C bis 54°C in Abwesenheit eines flüchtigen Stabilisators in einer Destillationskolonne destilliert und so entwässert wird, und die als Kopfabzugsstrom erhaltene entwässerte Blausäure in Abwesenheit eines Stabilisators gegebenenfalls gelagert wird, und
- b) die gereinigte, wasserfreie Blausäure in Abwesenheit eines Stabilisators mit dem Olefin oder Dien in Gegenwart eines Hydrocyanierungskatalysators umgesetzt wird.

Die Hydrocyanierung von Olefinen und Dienen wird allgemein, wie in „Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds“, Band 1, VCH Weinheim, S. 465 ff. beschrieben, in Gegenwart von Katalysatoren auf Basis von Phosphin-, Phosphit- und Phosphinit-Komplexen des Nickels oder des Palladiums durchgeführt. Zur Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Hydrocyanierung von Butadien werden vorwiegend Nickel(0)-Phosphitkatalysatoren, gegebenenfalls in Gegenwart einer Lewis-Säure wie Metallsalze oder Triphenylbor als Promotor verwendet. Die Umsetzung erfolgt dabei in der Flüssigphase in einem Lösungsmittel, beispielsweise Tetrahydrofuran, bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 150 °C.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

Destillation von Blausäure in Gegenwart eines nicht flüchtigen Stabilisators

In einer Glockenbodenkolonne mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Bodenzahl von 37 werden kontinuierlich 65 g/h einer Roh-Blausäure enthaltend 99,6 Gew.-% HCN, 0,2 Gew.-% Wasser und 0,2 Gew.-% Phosphorsäure als nicht flüchtiger Stabilisator zugefahren. Die Kolonne wird bei einem Druck von 1,2 bar absolut betrieben. Dabei stellt sich am Kolonnenkopf eine Temperatur von 32°C und am Kolonnensumpf eine Temperatur von 107°C ein. Der Kopfstrom aus wasserfreier Blausäure wird kontinuierlich entnommen und in einem Pufferbehälter gesammelt. Die am Kolonnenkopf entnommene Blausäure ist klar und farblos, ihr Wassergehalt wird IR-spektrometrisch gemessen und liegt unterhalb der Nachweisgrenze von 50 ppm. Der Sumpfstrom besteht aus Wasser, hochsiedender Phosphorsäure und Spuren von HCN (im ppm-Bereich).

Die Destillation konnte über Monate hinweg stabil ohne Bildung von Ablagerungen oder Verstopfungen durch polymere Blausäure betrieben werden.

Beispiel 2

Destillation von Blausäure ohne Stabilisator

In einer kontinuierlich betriebenen Versuchsanlage wird HCN durch Gasphasen-Dehydratisierung von Formamid erzeugt. Nach Kondensation von nicht umgesetztem Formamid und Entfernung des Nebenproduktes Ammoniak durch saure Wäsche aus dem Reaktionsaustrag der Formamid-Dehydratisierung wird ein Roh-Blausäure-Einsatzstrom aus 24,9 kg/h HCN, 6,7 kg/h Wasser, 1,25 kg/h CO₂ und 1,75 kg/h CO erhalten, der in die HCN-Rektifikationskolonne eingespeist wird. Die HCN-Rektifikationskolonne weist einen Durchmesser von 100 mm und eine Länge von 12 m auf und enthält eine Blechpackung, entsprechend 25 theoretischen Böden. Die Einspeisung der Roh-Blausäure erfolgt auf Höhe des 12. theoretischen Bodens. Das Wasser wird am Kolonnensumpf entnommen, die Sumpftemperatur beträgt 100°C. Der Kopfabzugsstrom besteht aus wasserfreier HCN mit einem Wassergehalt < 10 ppm, CO und CO₂. Die Kopftemperatur beträgt 23°C. Der Kopfabzugsstrom wird kondensiert und in einen nachgeschalteten Hydrocyanierungsreaktor eingespeist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entwässerung von Blausäure durch Destillation, dadurch gekennzeichnet, dass eine Roh-Blausäure enthaltend 50 bis 99,9 Gew.-% HCN, 0,1 bis 40 Gew.-% Wasser, 0 bis 15 Gew.-% Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls 0,01 bis 1 Gew.-% eines nicht flüchtigen Stabilisators, bei einem Druck von 1 bar bis 2,5 bar, einer Sumpftemperatur von 100°C bis 130°C und einer Kopftemperatur von 25°C bis 54°C in Abwesenheit eines flüchtigen Stabilisators in einer Destillationskolonne destilliert wird, wobei ein Kopfabzugsstrom, enthaltend gereinigte, wasserfreie Blausäure und Kohlenstoffoxide und ein Sumpfabzugsstrom, enthaltend Wasser und gegebenenfalls den schwerflüchtigen Stabilisator, gewonnen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Roh-Blausäure als nicht flüchtigen Stabilisator Phosphorsäure oder Schwefelsäure enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Roh-Blausäure keinen Stabilisator enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltene gereinigte, wasserfreie Blausäure einen Wassergehalt < 100 pm aufweist,
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Destillationskolonne eine Glockenboden- oder Packungskolonne ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Roh-Blausäure durch thermische Spaltung von Formamid erhalten wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die in der gereinigten, wasserfreien Blausäure enthaltenen Kohlenstoffoxide in einer nachgeschalteten Reinigungskolonne mit einem Inertgas herausgestrippt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserfreie Blausäure in Abwesenheit eines Stabilisators bei 5 bis 25°C über einen Zeitraum von 2 bis 10 Tagen gelagert wird.

9. Verfahren zur Hydrocyanierung von Olefinen oder Dienen, bei dem
- a) in einem ersten Schritt Roh-Blausäure gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 entwässert und in Abwesenheit eines Stabilisators gegebenenfalls gelagert wird,
 - b) die wasserfreie Blausäure in Abwesenheit eines Stabilisators mit dem Olefin oder Dien in Gegenwart eines Hydrocyanierungskatalysators umgesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01C3/02 C01C3/04 C07C253/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01C C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 33 34 321 A (LENTIA GMBH) 11 April 1985 (1985-04-11) page 5, line 6 - page 6, line 7	1-8
A	DE 12 05 064 B (BASF AG) 18 November 1965 (1965-11-18) the whole document	1-5
A	GB 1 396 249 A (DU PONT) 4 June 1975 (1975-06-04) page 3, line 129 - page 4, line 47	1-5
A	FR 1 377 939 A (KNAPSACK AG) 6 November 1964 (1964-11-06) page 1, right-hand column, paragraph 3 page 3, left-hand column, paragraph 1	1-5
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 July 2004

Date of mailing of the international search report

11/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Besana, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/003973

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/45369 A (MOSS PHILIP OSBORNE ; DU PONT (US); SWEVAL CHARLES ROBERT JR (US)) 4 December 1997 (1997-12-04) the whole document	1-5
A	US 2 571 099 A (ARTHUR JR PAUL ET AL) 16 October 1951 (1951-10-16) cited in the application the whole document	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003973

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3334321	A	11-04-1985	AT 379381 A , B DE 3334321 A1 AT 341883 A	27-12-1985 11-04-1985 15-05-1985
DE 1205064	B	18-11-1965	NONE	
GB 1396249	A	04-06-1975	BE 804526 A1 CA 1001826 A1 DE 2344918 A1 FR 2198895 A1 IT 995298 B JP 50052000 A NL 7312387 A US 3975502 A	06-03-1974 21-12-1976 14-03-1974 05-04-1974 10-11-1975 09-05-1975 11-03-1974 17-08-1976
FR 1377939	A	06-11-1964	DE 1288597 B BE 642515 A GB 1038070 A NL 143555 B NL 302210 A US 3329582 A	06-02-1969 04-05-1964 03-08-1966 15-10-1974 04-07-1967
WO 9745369	A	04-12-1997	AU 3131897 A CA 2255709 A1 EP 0912444 A1 WO 9745369 A1	05-01-1998 04-12-1997 06-05-1999 04-12-1997
US 2571099	A	16-10-1951	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003973

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01C3/02 C01C3/04 C07C253/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01C C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 33 34 321 A (LENTIA GMBH) 11. April 1985 (1985-04-11) Seite 5, Zeile 6 - Seite 6, Zeile 7	1-8
A	DE 12 05 064 B (BASF AG) 18. November 1965 (1965-11-18) das ganze Dokument	1-5
A	GB 1 396 249 A (DU PONT) 4. Juni 1975 (1975-06-04) Seite 3, Zeile 129 - Seite 4, Zeile 47	1-5
A	FR 1 377 939 A (KNAPSACK AG) 6. November 1964 (1964-11-06) Seite 1, rechte Spalte, Absatz 3 Seite 3, linke Spalte, Absatz 1	1-5
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Juli 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/08/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Besana, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003973

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97/45369 A (MOSS PHILIP OSBORNE ; DU PONT (US); SWEVAL CHARLES ROBERT JR (US)) 4. Dezember 1997 (1997-12-04) das ganze Dokument	1-5
A	US 2 571 099 A (ARTHUR JR PAUL ET AL) 16. Oktober 1951 (1951-10-16) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003973

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3334321	A	11-04-1985	AT 379381 A ,B DE 3334321 A1 AT 341883 A	27-12-1985 11-04-1985 15-05-1985
DE 1205064	B	18-11-1965	KEINE	
GB 1396249	A	04-06-1975	BE 804526 A1 CA 1001826 A1 DE 2344918 A1 FR 2198895 A1 IT 995298 B JP 50052000 A NL 7312387 A US 3975502 A	06-03-1974 21-12-1976 14-03-1974 05-04-1974 10-11-1975 09-05-1975 11-03-1974 17-08-1976
FR 1377939	A	06-11-1964	DE 1288597 B BE 642515 A GB 1038070 A NL 143555 B NL 302210 A US 3329582 A	06-02-1969 04-05-1964 03-08-1966 15-10-1974 04-07-1967
WO 9745369	A	04-12-1997	AU 3131897 A CA 2255709 A1 EP 0912444 A1 WO 9745369 A1	05-01-1998 04-12-1997 06-05-1999 04-12-1997
US 2571099	A	16-10-1951	KEINE	